

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-171892

(43) Date of publication of application : 02.07.1996

(51) Int.CI.

H01M 2/16
C25D 11/04
C25D 11/04
C25D 11/06
C25D 11/10
C25D 11/18
H01M 2/18
H01M 12/08

(21) Application number : 06-312814

(71) Applicant : MEIDENSHA CORP

(22) Date of filing : 16.12.1994

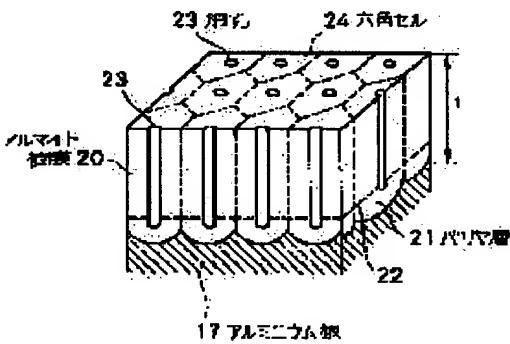
(72) Inventor : OYAMADA KENSHIROU
KOGA MASAKI
SUZUKI TSUTAE
FUJIE SHINICHI

(54) ZINC-BROMINE BATTERY SEPARATOR AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a zinc-bromine battery separator and its manufacture by which battery efficiency can be heightened by heightening the accuracy of the hole diameter control of the separator, and shortening a hole process.

CONSTITUTION: An anodic oxide coating formed by anodizing aluminum is used as a zinc-bromine battery separator. Oxalic acid, sulfuric acid, or liquid formed by adding sulfosalicylic acid to the sulfuric acid is used as electrolyte in a reaction vessel 15, and an aluminum plate 17 of 0.3mm or less in thickness is soaked in a positive electrode side and a lead electrode is soaked opposite thereto in a negative electrode side. Anodizing is conducted as maintaining the temperature of the electrolyte, a power source voltage, and an electric current density at adequate values so as to form the anodic oxide coating 20 on the surface of the aluminum plate 17 to obtain the zinc-bromine battery separator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-171892

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁶ H 01 M 2/16 C 25 D 11/04 11/06	識別記号 M 101 H 311 B C	序内整理番号 F I	技術表示箇所
---	-------------------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

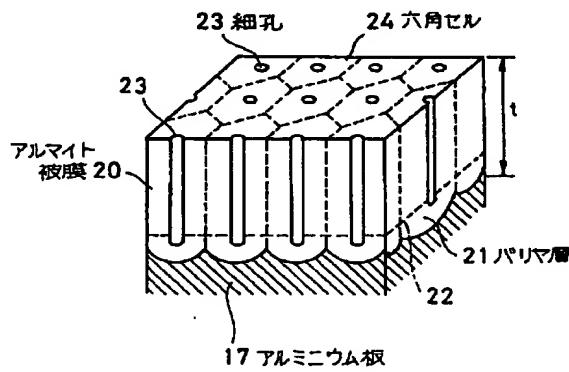
(21) 出願番号 特願平6-312814	(71) 出願人 000006105 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
(22) 出願日 平成6年(1994)12月16日	(72) 発明者 小山田 建四郎 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明電舎内
	(72) 発明者 小賀 正樹 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明電舎内
	(72) 発明者 鈴木 傳 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明電舎内
	(74) 代理人 弁理士 志賀 富士弥 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亜鉛-臭素電池用セパレータ及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】セパレータの孔径制御の精度を高め、孔の行程を短縮して電池効率を高めることができる亜鉛-臭素電池用セパレータとその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 亜鉛-臭素電池用セパレータとして、アルミニウムを陽極酸化処理することによって形成されるアルマイト皮膜を用いる。セパレータの製法は、反応槽内15に電解液として硫酸、硫酸又は硫酸にスルホサリチル酸を加えた液を用いて、陽極側に板厚が0.3mm以下のアルミニウム板17を浸漬するとともに陰極側に鉛電極を対向して浸漬して、電解液の温度、電源電圧、電流密度を適宜な値に維持して陽極酸化を行い、アルミニウム板17の表面にアルマイト皮膜20を形成した亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法を提供する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中間電極にセパレータを重ねて単セルを形成し、この単セルを複数個積層して電池本体を構成するとともに、該電池本体の両端部に一对の集電電極と締付端板を配置して一体的に積層固定するようにした亜鉛-臭素電池において、

前記セパレータとして、アルミニウムを陽極酸化処理することによって形成されるアルマイト皮膜を用いたことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータ。

【請求項2】 反応槽内に電解液として濃度が3~4%の硫酸を入れ、陽極側に板厚が0.3mm以下のアルミニウム板を浸漬するとともに陰極側に鉛電極を対向して浸漬し、電源のプラス側をアルミニウムに接続するとともに電源のマイナス側を鉛電極に接続して、電解液の温度を20°C~30°C、電源電圧を25V(DC)又は80V(AC)、電流密度を100(A/m², DC)又は50(A/m², AC)として陽極酸化を行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項3】 上記アルミニウム板上に形成されたアルマイト皮膜を逆電剥離法によってバリヤ層直上から分離することにより、多数の細孔が貫通した六角セルを有する多孔質アルマイト皮膜を得て、このアルマイト皮膜を大気中で850°C以上で約1時間加熱処理したことを特徴とする請求項2記載の亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項4】 電解液として硫酸アルミニウムを含有する硫酸を用いるとともに、この硫酸の濃度を5~25%、硫酸アルミニウムを1~50(kg/m³)、温度を15°C~25°C、電源電圧を15~20V(DC)、電流密度を80~300(A/m²)として陽極酸化を行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項5】 電解液として硫酸にスルホサリチル酸を加えた液を用いるとともに、電解液の温度を22°C~25°C、電源電圧を25~70V(DC)、電流密度を200~3200(A/m²)として陽極酸化を行い、ア*

充電時……正極: $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$, 負極: $Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn$

放電時……正極: $2Br^- \leftarrow Br_2 + 2e^-$, 負極: $Zn^{++} + 2e^- \leftarrow Zn$

で表される。

【0006】この亜鉛-臭素電池は、主に電極をバイボーラ型とし、複数個の単電池(単セル)を電気的に直列に積層した電池本体と、電解液貯蔵槽と、これらの間に電解液を循環させるポンプおよび配管系とで構成されている。

【0007】図6の概要図に基づいて亜鉛-臭素電池の作動原理を説明する。図中の1は正極側貯蔵槽であって該正極側貯蔵槽1内に正極電解液2と臭素錯化合物3とが貯蔵されている。4は負極側貯蔵槽であって該負極側

2

* ルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを持つとする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項6】 アルミニウム板の陽極酸化すべき面に多数個の丸孔が開口されたマスクを固着して、電解液中で陽極酸化することによってマスクに覆われていないアルミニウム板の表面部分にアルマイト皮膜を形成し、更にアルミニウム板の上記アルマイト皮膜の形成した面とは逆方向から全面にアルマイト皮膜を形成して該アルマイト皮膜を前記アルマイト皮膜と連結し、マスクで覆われた部分に残存する未反応のアルミニウム板を酸を用いて溶解除去して、得られた部材の2枚を用いて各平坦面を背中合わせに連結し、両面に電極板を固着して得たことを特徴とする亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電解液循環型積層二次電池、特に亜鉛-臭素電池の構成部材であるセパレータとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 亜鉛-臭素電池は正極活性物質に臭素、負極活性物質に亜鉛を用いた2次電池であり、この電池は例えば電力の昼と夜のアンバランスを解決させるために、電力需要が少ない夜間に電力を貯蔵して、昼間に放出させるため等に使用される。

【0003】充電時に正極電極側で発生した臭素は、電解液に添加した臭素錯化剤と反応し、オイル状の沈殿物となって貯蔵タンクへ戻され、放電時はポンプで単電池内へ送り込まれ還元される。電解液の成分はZnBr₂水溶液と、抵抗を下げるためのNH₄Cl等の塩と、負極亜鉛側のデンドライトを防止し、均一な電着を促進させるためのPb, Sn, 4級アンモニウム塩類と、臭素錯化剤である。正極電極と負極電極の間にはセパレータを介してあり、正極電極で発生した臭素が負極電極へ拡散して亜鉛と反応することによる自己放電を防止している。

【0004】この亜鉛-臭素電池の化学反応は、

【0005】

【化1】

※貯蔵槽4内に負極電解液5が貯蔵されている。そして正極電解液2は正極側ポンプ6の駆動に伴って、四方弁7を介して図中の矢印に示した如く電池本体の正極マニホールド8から正極室内を流通し、正極側貯蔵槽1に還流する一方、負極電解液5は負極側ポンプ9の駆動に伴って、電池本体の負極マニホールド10からセパレータ11に隔てられた負極室内を流通して負極側貯蔵槽4に還流する。12は中間電極、13は集電電極である。

【0008】集電電極13の電極材料は、ポリエチレンをバインダーとして導電性を付与するためのカーボンブ

ー

3

ラック及びグラファイトを適宜の比率で溶融混合してからシート化したカーボンプラスチック電極材料を用いる。正極には臭素の反応過電圧を減少させるためにカーボンクロス又はカーボンファイバーを樹脂バインダーでシート化したものを作成する。

【0009】上記セパレータ11は、通常比較的固いポリエチレン樹脂にシリカ及びジオクチルタレート(DOP)を溶融混合した後、DOPを溶媒で抽出して多孔化してから押出成形手段で得られるたる多孔質膜が用いられている。この多孔質膜の平均孔径は約0.1μm(1000Å)程度となっている。

【0010】上記亜鉛-臭素電池は、充電時に正極側で発生した臭素が電解液中に含まれる臭素錯化剤(4級アンモニウム塩)と反応してオイル状の臭素コンプレックスとして正極側タンクの底に貯留され、コンプレックス化されない臭素は、Br⁻イオンとなって電解液に溶解し、亜鉛はカーボンプラスチック電極に電析する。

【0011】このように構成された亜鉛-臭素電池は、50KW級電池における電池効率として約80%、総合エネルギー効率として約70%が確認されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような電力貯蔵用亜鉛-臭素電池の効率は、インバータ効率も含めた総合効率を高めることが要求されるが、効率を阻害する要因の一つにセパレータの孔径制御の問題がある。前記したようにセパレータは多孔質膜であり、Zn⁺⁺イオンとBr⁻イオンは透過しても臭素及び臭素錯化合物は透過しないことが必要である。特に孔径が大きすぎると臭素分子(Br₂)とか臭素錯化合物(QBr₃)も多量に透過してしまい、電池の効率が低下してしまうことになる。

【0013】しかし該セパレータの孔径は成形条件によって変化してしまうことが多く、通常のポリエチレン樹脂にシリカをDOPとともに溶融混合した後に押出成形する方法では微細な孔径制御は難しく、且つ一定の孔径で直線状に貫通した孔形状が得られないという問題が残存しており、上記したような選択透過性の良好なセパレータを得ることが困難な現状にある。

【0014】通常、ポリエチレン樹脂を用いたセパレータの孔径は平均0.1μm(1000Å)であるが、実際には200~500Å程度が適当であるものと推察される。又、孔はボイド間を縫うように複雑な経路でセパレータ板の表裏間を貫通しているため、孔の実際の行程は板厚よりもかなり長くなっているのが通例である。更にセパレータ板の厚みは約1mmもあるため、電池内にある電解液の膨潤が発生しやすい傾向にある。

【0015】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、前記セパレータの孔径制御の精度を高めるとともに、孔を直線状に形成することによって実際の行程を短縮して電池効率を高めることができる亜鉛-臭素電池用セパレータとその製造方法を提供することを目的とする

10

20

30

40

50

4

ものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、中間電極にセパレータを重ねて単セルを形成し、この単セルを複数個積層して電池本体を構成するとともに、該電池本体の両端部に一対の集電電極と締付端板を配置して一体的に積層固定するようにした亜鉛-臭素電池において、前記セパレータとして、アルミニウムを陽極酸化処理して形成されたアルマイト皮膜を用いたことを特徴としている。

【0017】請求項2として、反応槽内に電解液として濃度が3~4%の硫酸を入れ、陽極側に板厚が0.3mm以下のアルミニウム板を浸漬するとともに陰極側に鉛電極を対向して浸漬し、電源のプラス側をアルミニウムに接続するとともに電源のマイナス側を鉛電極に接続して、電解液の温度、電源電圧、電流密度を適宜な値に維持して陽極酸化を行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成した亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法を提供する。

【0018】請求項3により、上記アルミニウム板上に形成されたアルマイト皮膜を逆電剥離法によってバリヤ層直上から分離することにより、多数の細孔が貫通した六角セルを有する多孔質アルマイト皮膜を得て、このアルマイト皮膜を大気中で850°C以上、好ましくは略900°Cで1時間加熱処理した方法を提供する。

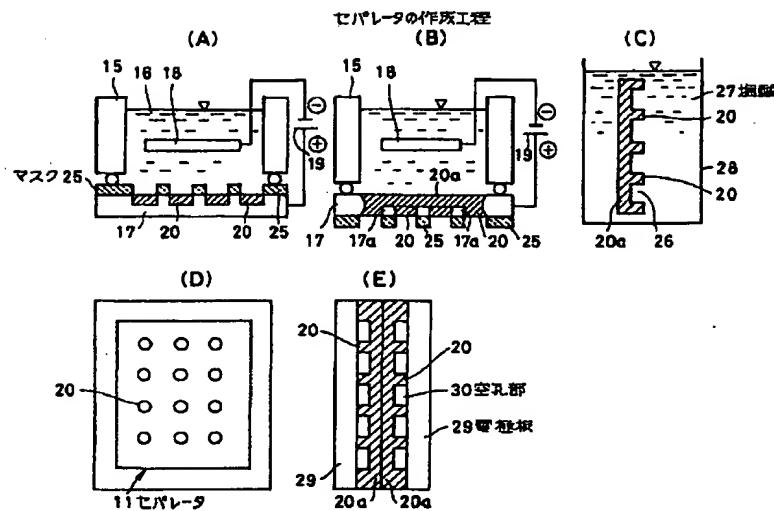
【0019】更に請求項4により電解液として硫酸アルミニウムを含有する硫酸を用いた方法を、請求項5により電解液として硫酸にスルホサリチル酸を加えた液を用いた方法を提供する。

【0020】又、請求項6により、アルミニウム板の陽極酸化すべき面に多数個の丸孔が開口されたマスクを固定して、電解液中で陽極酸化することによってマスクに覆われていないアルミニウム板の表面部分にアルマイト皮膜を形成し、更にアルミニウム板の上記アルマイト皮膜の形成した面とは逆方向から全面にアルマイト皮膜を形成して該アルマイト皮膜を前記アルマイト皮膜と連結し、マスクで覆われた部分に残存する未反応のアルミニウム板を酸を用いて溶解除去して、得られた部材の2枚を用いて各平坦面を背中合わせに連結し、両面に電極板を接着して得た亜鉛-臭素電池用セパレータの製造方法を提供する。

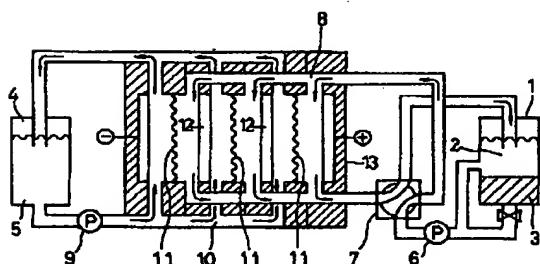
【0021】

【作用】かかるセパレータによれば、アルミニウム板を陽極酸化処理することによって多孔性のアルマイト皮膜が形成され、これを逆電剥離法等によりバリヤ層の直上でアルミニウム板側から分離することによって板厚方向に均一に分散した多数の細孔が貫通した多孔質アルマイト皮膜が得られる。上記陽極酸化時に皮膜に加える電圧によって細孔のサイズが決定されるので、細孔径の制御が容易となる。

【図5】



【図6】



- 1 … 正極側貯蔵槽
- 2 … 正極電解液
- 3 … 奥素錯化合物
- 4 … 負極側貯蔵槽
- 5 … 負極電解液
- 7 … 四方弁
- 8 … 正極マニホールド
- 10 … 負極マニホールド
- 11 … セパレータ
- 12 … 中間電極
- 13 … 集電電極

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 25 D 11/10

11/18

313

H 01 M 2/18

12/08

R

C